

conv. US 4,345,066

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 29 36 759 A 1

⑨ Int. Cl. 3:  
C 08 L 77/02

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 29 36 759.7-43  
12. 9. 79  
2. 4. 81

Behörden-Registrierung

㉑ Anmelder:  
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

㉒ Erfinder:  
Rüter, Jörn, Dr., 4370 Marl, DE

DE 29 36 759 A 1

⑭ Transparente Copolyamide

DE 29 36 759 A 1

## Patentansprüche:

1. Transparente, hochmolekulare Copolyamide mit hoher Glasübergangstemperatur auf der Basis von Lactamen, bzw.  $\omega$ -Aminocarbonsäuren, Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure bzw. deren Estern oder esterbildenden Derivaten und Diamingemischen bestehend aus

A) 25 bis 60 Mol-% mindestens einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. deren Lactamen mit mindestens 11 Kohlenstoffatomen und

B) 40 bis 75 Mol-% einer äquivalenten Mischung aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und einem Diamingemisch aus 80 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Diamine, Isophorondiamin und entsprechend 20 bis 50 Mol-% Diaminen der allgemeinen Formel



nachträglich  
geändert

Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Summe A + B sich zu 100 Mol-% ergänzt.

2. Transparente hochmolekulare Copolyamide mit hoher Glasübergangstemperatur bestehend aus

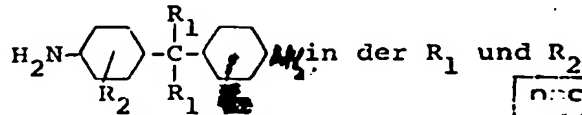
A) 30 bis 50 Mol-% mindestens einer  $\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. deren Lactamen mit 11 Kohlenstoffatomen und

B) 50 bis 70 Mol-% einer äquivalenten Mischung aus Terephthalsäure und/oder Iso-

130014/0165

ORIGINAL INSPECTED

phthalsäure und einem Diaminge-  
misch aus 80 bis 50 Mol-%, bezogen  
auf die Diamine, Isophorondiamin  
und entsprechend 20 bis 50 Mol-%  
Diaminen der allgemeinen Formel



Wasserstoffatome oder Alkylreste  
mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar-  
stellen, wobei die Summe A + B  
sich zu 100 Mol-% ergänzt.

3. Transparente, hochmolekulare Copolyamide mit hoher  
Glasübergangstemperatur nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß sie übliche Zusätze, wie Antioxidantien, Flamm-  
schutzmittel, UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren,  
Farbstoffe oder Pigmente enthalten.
4. Verwendung der Copolyamide nach den Ansprüchen 1 bis 3  
zur Herstellung transparenter, schlagzähiger Formkör-  
per.

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
- RSP PATENTE -

- 3 -

O.Z. 3572

Transparente Copolyamide

Die Erfindung betrifft Copolyamide aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure bzw. deren Estern oder esterbildenden Derivaten und Diamingemischen aus Isophorondiamin und Bis-(4-Aminocyclohexyl)-methan bzw. Derivaten davon  
5 sowie  $\omega$ -Aminocarbonsäuren bzw. Lactamen mit mindestens 11 Kohlenstoffatomen. Copolyamide aus Lactamen, Dicarbonsäuren und Diamingemischen, in denen Isophorondiamin die eine Komponente darstellt, sind grundsätzlich bekannt. So beschreibt die FR-PS 1 471 789 ein Copolyamid aus Amino-  
10 undecansäure, Terephthalsäure und einem Diamingemisch aus Isophorondiamin und Dodecamethylendiamin. Derartige Copolyamide können aber nicht befriedigen, da sie bereits bei Temperaturen um 70 bis 80 °C erweichen und damit keine ausreichende Wärmeformbeständigkeit aufweisen.  
15 Um diese zu erreichen, ist man nach dem Stand der Technik bestrebt, den Anteil an Lactamen bzw. Aminoundecansäure möglichst gering zu halten. So ist aus den GB-PSS 1 228 761, 1 266 864, 1 255 483, 1 410 006, 1 410 007 bekannt, daß dieser Anteil im Copolyamid nicht größer als  
20 20 Mol-% betragen soll. Auf diese Weise ist es zwar möglich, transparente Copolyamide mit relativ hohen Glasübergangstemperaturen und damit guter Temperaturbeständigkeit zu erhalten, durch den geringen Lactam- bzw. Undecansäureanteil weisen diese aber sehr hohe Schmelz-  
25 viskositäten auf, die eine Verarbeitung auf normalen Ver-

130014/0165

5 arbeitungsmaschinen stark erschweren. Erhöht man aber in  
den, gemäß den genannten britischen Patentschriften er-  
haltenen, Copolyamiden den Lactamanteil auf >20 Mol-%,  
tritt ein sehr schneller Abfall der Glasübergangstempera-  
tur ein (Vergleichsbeispiele A und B).

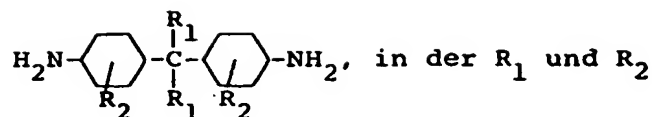
10 Auf der anderen Seite ist es bekannt, daß bei Verwendung  
von Isophorondiamin als einziger Diaminkomponente Copoly-  
amide mit hohen Glasübergangstemperaturen resultieren. Co-  
polyamide aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure, Iso-  
phorondiamin als einziger Diaminkomponente und  $\omega$ -Amino-car-  
bonsäuren bzw. Lactamen mit mindestens 11 C-Atomen lassen  
sich aber nur zu Produkten mit niedrigen Molmassen konden-  
sieren. Solche Produkte sind spröde und weisen keinerlei  
15 Schlagzähigkeit bzw. Kerbschlagzähigkeit auf (Vergl. Beisp. C)

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein transparentes Co-  
polyamid zu entwickeln, welches eine hohe Glasübergangs-  
temperatur besitzt, dessen Anteil an Lactamen bzw. Amino-  
20 carbonsäuren mit mindestens 11 Kohlenstoffatomen > 20 Mol-%  
ist und dessen Anteil an Isophorondiamin im Diamingemisch  
mindestens 50 Mol-% beträgt und das über ausgezeichnete  
mechanische Eigenschaften, ausgedrückt durch den Wert der  
Schlagzähigkeit bzw. Kerbschlagzähigkeit, verfügt.

25 Die Lösung der Aufgabe gelingt mit Hilfe von Copolyamiden  
bestehend aus

30 A) 25 bis 60 Mol-% mindestens einer  $\omega$ -Amino-carbonsäure  
bzw. deren Lactamen mit mindestens 11  
Kohlenstoffatomen und

35 B) 40 bis 75 Mol-% einer äquivalenten Mischung aus  
Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure  
und einem Diamingemisch aus 80 bis 50  
Mol-%, bezogen auf die Diamine, Iso-  
phorondiamin und 20 bis 50 Mol-% Dia-  
minen der allgemeinen Formel

- 8 -  
5

5

Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei die Summe A + B sich zu 100 Mol-% ergänzt.

10 Besonders vorteilhaft beträgt der Anteil an den Lactamen des Bestandteils A 30 bis 50 Mol-%. Geeignete Lactame bzw.  $\omega$ -Aminocarbonsäuren mit mindestens 11 Kohlenstoffatomen sind Aminoundecansäure, Laurinlactam, Aminododecansäure, vorzugsweise Laurinlactam.

15 Es können selbstverständlich auch Gemischedieser Verbindungen eingesetzt werden.

20 Unter Isophorondiamin wird ein Isomerengemisch des 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamins verstanden. Vorteilhaft wird dieses Diamin in Mengen von 50 bis 80 Mol-%, bezogen auf das Diamingemisch, eingesetzt.

25 Geeignete Diamine der angegebenen allgemeinen Formel sind z. B. Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan oder 2,2-Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-propan. Besonders geeignet sind Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan und Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan.

30 Diese Diamine sind ebenfalls Isomerengemische, bestehend aus überwiegend trans-trans-, cis-trans- und zu einem geringen Anteil an cis-cis-Isomeren.

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die bei der Hydrierung der entsprechenden Bis-(4-amino-aryl)-alkane anfallenden Isomerengemische eingesetzt.

Die Diamine der allgemeinen Formel werden vorteilhaft in Mengen von 20 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diamine, verwendet.

- 5 Die Herstellung der Copolyamide erfolgt nach dem üblichen Verfahren für Copolyamide. Üblicherweise geht man dabei so vor, daß das Gemisch der Ausgangskomponenten in Gegenwart von 10 bis 30 Gewichtsprozent Wasser in einem geschlossenen Autoklaven auf Temperaturen zwischen 190 und 10 230 °C erhitzt wird, wobei eine Vorkondensation eintritt. Nach Beendigung dieser Vorkondensation wird die Temperatur auf 250 bis 300 °C erhöht und nach Entspannen des Autoklaven unter Überleiten von Stickstoff zu Ende polykondensiert. Es ist möglich, diese Endphase der Polykondensation unter Anlegen von Vakuum durchzuführen; dies 15 ist aber keinesfalls erforderlich.

- Zur Beschleunigung der Polykondensationsreaktion werden zweckmäßigerweise saure Katalysatoren in Konzentrationen 20 von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt. Die bevorzugten Katalysatoren sind Phosphorsäure und unterphosphorige Säure.

- 25 Es ist zweckmäßig, die gesamte Polykondensation unter Rühren durchzuführen, um eine homogene Durchmischung der einzelnen Komponenten zu gewährleisten und um den Abtransport des Kondensationswassers zu erleichtern.

- 30 Der Einsatz von Salzen aus den aromatischen Dicarbonsäuren und den einzelnen Komponenten des Diamingemisches ist möglich, aber nicht erforderlich; üblicherweise werden die freien Dicarbonsäuren und die freien Diamine eingesetzt.

- 35 Wegen der größeren Flüchtigkeit des Diamingemisches gegenüber den aromatischen Dicarbonsäuren hat es sich bewährt, einen kleinen Überschuß des Diamingemisches gegenüber dem

Dicarbonsäureanteil einzusetzen. Üblicherweise wird ein Überschuß von ca. 0,5 bis 3 Mol-%, bezogen auf den Gesamtdiaminanteil, eingesetzt.

- 5 Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolyamide kann in bekannter Weise durch Carbonsäuren oder Amine geregelt werden. Als Maßzahl für das Molekulargewicht wird die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) angegeben, die an  
10 einer 0,5 %igen Lösung der erfindungsgemäßen Copolyamide in m-Kresol bei 25 °C ermittelt wird. Der  $\eta_{rel}$ -Wert der erfindungsgemäßen Copolyamide sollte oberhalb 1,4, vorzugsweise zwischen 1,5 und 1,8, liegen.

- 15 Den erfindungsgemäßen Copolyamiden können übliche Zusätze, wie Antioxidantien, Flammenschutzmittel, UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren oder Pigmente zugegeben werden.

- 20 Die erfindungsgemäßen Copolyamide zeichnen sich durch eine sehr gute Transparenz, eine hohe Glasübergangstemperatur und damit eine hohe Temperaturbeständigkeit, eine sehr gute Verarbeitbarkeit und durch gute mechanische Eigenschaften wie Schlagzähigkeit oder Kerbschlagzähigkeit aus. Die Glasübergangstemperatur wird mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt.

- 25 Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

- 30 In einem 20 l-Stahlautoklaven mit Wendelrührer werden 3,55 kg (18,02 Mol) Laurinlactam, 2,99 kg (18,02 Mol) Isophthalsäure, 1,92 kg (11,27 Mol) Isophorondiamin, 1,53 kg (7,29 Mol) Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, 2,7 kg vollentsalztes Wasser und 3,54 g  $H_3PO_4$  in einer Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen und unter Rühren und unter dem sich einstellenden Eigendruck (ca. 20 bar) auf 210 bis  
35 220 °C aufgeheizt. Die Mischung wird unter diesen Bedin-



gungen 3 Stunden vorkondensiert. Anschließend wird die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 270 °C erhöht, wobei der Autoklavendruck unter kontinuierlichem Entspannen auf 20 bar gehalten wird. Unter den Bedingungen 270 °C Innentemperatur/20 bar Druck wird 5 Stunden polykondensiert. Dann wird langsam entspannt, auf 280 bis 290 °C erhitzt und unter Überleiten von Stickstoff eine Stunde zu Ende polykondensiert. Das entstandene, fast farblose Polyamid wird über eine Düse in ein Wasserbad ausgefahren, wobei es zu einem glasklaren Strang erstarrt, der granuliert und getrocknet wird.

Die Eigenschaften des Polyamids sind in der Tabelle zusammengestellt.

#### 15 Beispiel 2

In einem 20 l-Stahlautoklaven mit Wendelrührer werden 3,19 kg (16,19 Mol) Laurinlactam, 3,29 kg (19,82 Mol) Isophthalsäure, 2,46 kg (14,45 Mol) Isophorondiamin, 1,26 kg (6,0 Mol) Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, 2,0 kg vollentsalztes Wasser und 3,54 g  $H_3PO_4$  in einer Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen und unter Rühren und unter dem sich einstellenden Eigendruck (ca. 20 bar) auf 210 bis 220 °C aufgeheizt. Die Mischung wird unter diesen Bedingungen 3 Stunden vorkondensiert. Anschließend wird die Autoklaventemperatur innerhalb einer Stunde auf 270 °C erhöht, wobei der Autoklavendruck unter kontinuierlicher Entspannung auf 20 bar gehalten wird. Unter den Bedingungen 270 °C Innentemperatur/20 bar Druck wird 5 Stunden polykondensiert. Dann wird langsam entspannt, auf 280 bis 290 °C erhitzt und unter Überleiten von Stickstoff eine Stunde zu Ende polykondensiert. Das entstandene fast farblose Polyamid wird über eine Düse in ein Wasserbad ausgefahren, wobei es zu einem glasklaren Strang erstarrt, der granuliert und getrocknet wird.

Die Eigenschaften des Polyamids sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von 1,53 kg  
(= 7,29 Mol) Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan 1,73 kg  
5 (= 7,29 Mol) Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan  
eingesetzt wurden.

Die Eigenschaften des hergestellten transparenten Poly-  
amids sind in der Tabelle zusammengestellt.

10 Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle von 1,26 kg  
(= 6 Mol) Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan 1,43 kg (= 6  
15 Mol) 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan eingesetzt wur-  
den.

Die Eigenschaften des hergestellten transparenten Poly-  
amids sind in der Tabelle zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel A

20

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von 1,53 kg  
(= 7,29 Mol) Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan 0,85 kg  
(= 7,29 Mol) Hexamethylendiamin eingesetzt wurden.

Die Eigenschaften des hergestellten transparenten Poly-  
25 amids sind in der Tabelle zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel B

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle von 1,26 kg  
30 (= 6 Mol) Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan 0,7 kg (= 6  
Mol) Hexamethylendiamin eingesetzt wurden.

Die Eigenschaften des hergestellten transparenten Poly-  
amids sind in der Tabelle zusammengestellt.

35 Vergleichsbeispiel C

In einem 20 l-Stahlautoklaven mit Wendelrührer werden  
3,55 kg (18,02 Mol) Laurinlactam, 2,99 kg (18,02 Mol) Iso-

phthalsäure, 3,16 kg (18,56 Mol) Isophorondiamin, 2,7 kg vollentsalztes Wasser und 3,54 g  $H_3PO_4$  in einer Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen und unter Rühren und unter dem sich einstellenden Eigendruck (ca. 20 bar) auf 210 bis 220 °C aufgeheizt. Die Mischung wird unter diesen Bedingungen 3 Stunden vorkondensiert. Anschließend wird die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 270 °C erhöht, wobei der Autoklavendruck unter kontinuierlichem Entspannen auf 20 bar gehalten wird. Unter den Bedingungen 270 °C Innentemperatur und 20 bar Druck wird 5 Stunden polykondensiert. Dann wird langsam entspannt, auf 280 bis 290 °C erhitzt und unter Überleiten von Stickstoff zu Ende polykondensiert. Dabei wurde nach jeweils 30 Minuten eine Polyamid-Probe aus dem Autoklaven ausgefahren und deren relative Lösungsviskosität in m-Kresol bei 25 °C (Konzentration 0,5 g/100 ml) bestimmt.

	Polykondensationszeit (min)	rel. Lösungsviskosität	Farbe
20	30	1,25	hellgelb
	60	1,28	"
	90	1,30	"
	120	1,31	"
	150	1,29	grünlich-gelb
25	180	1,29	"
	210	1,28	gelb
	240	1,25	"
	270	1,25	braungelb
30	300	1,23	"

Keines der Produkte kann zu einem Strang ausgefahren und granuliert werden.

Dieses Vergleichsbeispiel macht deutlich, daß mit Isophorondiamin als alleiniger Diaminkomponente auch bei drastischer Verlängerung der Polykondensationszeit keine hochmolekularen transparenten Polyamide herzustellen sind.

O.Z. 3572

- 9 -

Beispiel	Mol-%			$\eta_{rel}$	Tg °C +)	Schlagzähigkeit DIN 53 433	Kerbschlagzähigkeit DIN 54 453 [kg/m <sup>2</sup> ]
	TPS/IPS	IPD	Diamin	Lactam			
1	33,0	13,4	20,6	33,0	149	kein Bruch	6,1
2	35,1	25,6	10,7	28,6	159	" "	6,5
3	33,0	13,4	20,6	33,0	158	" "	5,8
4					161	" "	5,7
Vergleichs- beispiel A	33,0	13,4	20,6	33,0	106	" "	4,1
B	35,1	25,6	10,7	28,6	128	" "	4,6
C	33,0	34,0	-	33,0	147	nicht ver- arbeitbar	

+ ) Glasübergangstemperatur, ermittelt mit Differential Scanning Calorimetry (DSC)

-11-

5

10

15

130014/0165

ORIGINAL INSPECTED